

BEST AVAILABLE COPY

PCT/EP2004 / 012514

55060

PA 1177972

RECEIVED

22 NOV 2004

WIPO PCT

THE UNITED STATES OF AMERICA

TO ALL TO WHOM THESE PRESENTS SHALL COME:

UNITED STATES DEPARTMENT OF COMMERCE

United States Patent and Trademark Office

June 09, 2004

**THIS IS TO CERTIFY THAT ANNEXED HERETO IS A TRUE COPY FROM
THE RECORDS OF THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK
OFFICE OF THOSE PAPERS OF THE BELOW IDENTIFIED PATENT
APPLICATION THAT MET THE REQUIREMENTS TO BE GRANTED A
FILING DATE UNDER 35 USC 111.**

APPLICATION NUMBER: 60/517,883

FILING DATE: November 07, 2003

**PRIORITY
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

**By Authority of the
COMMISSIONER OF PATENTS AND TRADEMARKS**



M. K. HAWKINS
Certifying Officer

PATENT APPLICATION SERIAL NO. _____

U.S. DEPARTMENT OF COMMERCE
PATENT AND TRADEMARK OFFICE
FEE RECORD SHEET

11/10/2003 BSAYASI1 00000111 60517883
01 FC:1005 160.00 QP

Repln. Ref: 11/10/2003 BSAYASI1 0013114500
DAB:110345 Name/Number:60517883
FC: 9204 \$130.00 CR

PTO-1556
(5/87)

PROVISIONAL APPLICATION COVER SHEET

Ref. No. PF0000055060

This is a request for filing a PROVISIONAL APPLICATION under 35 USC 111(b).

| 1. INVENTOR(s) | | APPLICANT(s) | |
|----------------|-------------------------------|-----------------------|-------------|
| Last Name | First Name/ Middle Initial | Residence | Citizenship |
| HARDEN | John S. | | |
| BEGLIOMINI | Edson | Sao Paulo, Brazil | Brazilian |
| BARDINELLI | Ted Robert | Durham, NC | USA |
| EVERSON | Albert C. | Cary, NC | USA |
| YPEMA | Hendrik | Research Triangle, NC | USA |
| HOLT | Thomas J. | Holly Springs, NC | USA |
| ZAWIERUCHA | Joseph E. | | |
| WESTBERG | Dan E. | Cary, NC | USA |

2. TITLE OF THE INVENTION: MISCHUNGEN ENTHALTEND STROBILURINE UND
ETHYLEN-MODULATOREN

3. CORRESPONDENCE ADDRESS:

Keil & Weinkauf
 1350 Connecticut Ave., N.W.
 Washington, D.C. 20036
 (202) 659-0100; (202) 659-0105-fax

4. ENCLOSURE APPLICATION PARTS:

[X] Specification 21 pages
 [] Drawings sheets
 [X] Claims 13 claims

5. METHOD OF PAYMENT

- [X] A check in the amount of \$160.00 is attached to cover the required Provisional filing fee.
 [X] The commissioner is hereby authorized to charge any deficiency in fees to Deposit Account 11.0345.
6. The invention was made by an agency of the United States Government or under a contract with an agency of the United States Government.
 [X] No
 [] Yes, the name of the U.S. Government agency and the Government contract number are: _____.

Respectfully submitted,
 KEIL & WEINKAUF

Herbert B. Keil
 Reg. No. 18,967

HBK/kas

1350 Connecticut Ave., N.W.
 Washington, D.C. 20036
 (202)659-0100

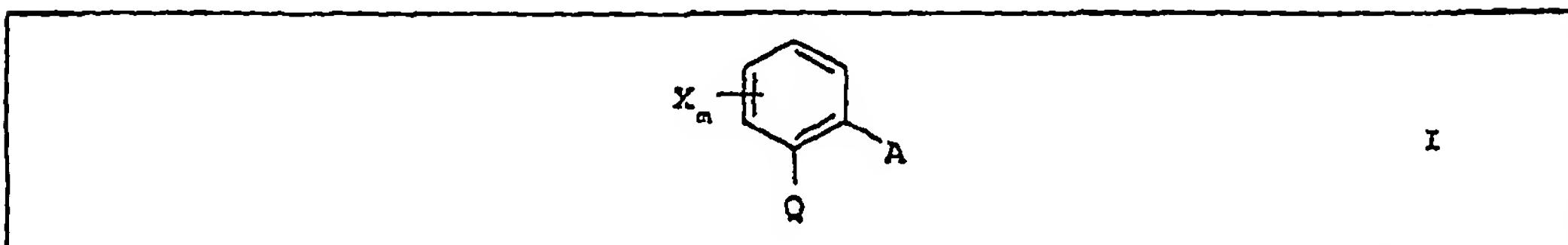
22582 U.S.P.T.O.
60/517883

Mischungen enthaltend Strobilurine und Ethylen-Modulatoren

Die Erfindung betrifft Mischungen enthaltend

a) eine Verbindung der Formel I

5



worin

X Halogen, C₁-C₄-Alkyl oder Trifluormethyl;

10 m 0 oder 1;

Q C(=CH-CH₃)-COOCH₃, C(=CH-OCH₃)-COOCH₃,
C(=N-OCH₃)-CONHCH₃, C(=N-OCH₃)-COOCH₃ oder
N(-OCH₃)-COOCH₃;15 A -O-B, -CH₂O-B, -OCH₂-B, -CH=CH-B, -C≡C-B, -CH₂O-N=C(R¹)-B oder -
CH₂O-N=C(R¹)-C(R²)=N-OR³, wobei20 B Phenyl, Naphthyl, 5-gliedriges oder 6-gliedriges Hetaryl oder 5-
gliedriges oder 6-gliedriges Heterocycl, enthaltend ein bis drei N-
Atome und/oder ein O- oder S-Atom oder ein oder zwei O- und/oder
S-Atome bedeutet, wobei die Ringsysteme unsubstituiert oder substi-
tuier sind durch einen bis drei Reste R^a:25 R^a Cyano, Nitro, Amino, Aminocarbonyl, Aminothiocarbonyl, Halo-
gen, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Halogenalkyl, C₁-C₆-Alkylcarbonyl, C₁-
C₆-Alkylsulfonyl, C₁-C₆-Alkylsulfoxyl, C₃-C₆-Cycloalkyl, C₁-C₆-
Alkoxy, C₁-C₆-Halogenalkoxy, C₁-C₆-Alkyloxycarbonyl, C₁-C₆-
Alkylthio, C₁-C₆-Alkylamino, Di-C₁-C₆-Alkylamino, C₁-C₆-
30 Alkylaminocarbonyl, Di-C₁-C₆-Alkylaminocarbonyl, C₁-C₆-
Alkylaminothiocarbonyl, Di-C₁-C₆-Alkylaminothiocarbonyl,
C₂-C₆-Alkenyl, C₂-C₆-Alkenyloxy, Phenyl, Phenoxy, Benzyl,
Benzyoxy, 5- oder 6-gliedriges Heterocycl, 5- oder 6-
gliedriges Hetaryl, 5- oder35 6-gliedriges Hetaryloxy, C(=NOR')-OR" oder OC(R')₂-
C(R")=NOR",

wobei die cyclischen Reste ihrerseits unsubstituiert oder substituiert sind durch einen bis drei Reste R^b:

- | | |
|----|---|
| 5 | R^b Cyano, Nitro, Halogen, Amino, Aminocarbonyl, Aminothiocarbonyl, C ₁ -C ₆ -Alkyl, C ₁ -C ₆ -Halogenalkyl, C ₁ -C ₆ -Alkylsulfonyl, C ₁ -C ₆ -Alkylsulfoxyl, C ₃ -C ₆ -Cycloalkyl, C ₁ -C ₆ -Alkoxy, C ₁ -C ₆ -Halogenalkoxy, C ₁ -C ₆ -Alkoxycarbonyl, C ₁ -C ₆ -Alkylthio, C ₁ -C ₆ -Alkylamino, Di-C ₁ -C ₆ -alkylamino, C ₁ -C ₆ -Alkylaminocarbonyl, Di-C ₁ -C ₆ -alkylaminocarbonyl, C ₁ -C ₆ -Alkylaminothiocarbonyl, Di-C ₁ -C ₆ -alkylaminothiocarbonyl, C ₂ -C ₆ -Alkenyl, C ₂ -C ₆ -Alkenyloxy, C ₃ -C ₆ -Cycloalkyl, C ₃ -C ₆ -Cycloalkenyl, Phenyl, Phenoxy, Phenylthio, Benzyl, Benzyloxy, 5- oder 6-gliedriges Heterocycl, 5- oder 6-gliedriges Hetaryl, 5- oder 6-gliedriges Hetaryloxy oder C(=NOR')-OR"; |
| 10 | |
| 15 | |
| 20 | R' Wasserstoff, Cyano, C ₁ -C ₆ -Alkyl, C ₃ -C ₆ -Cycloalkyl oder C ₁ -C ₆ -Halogenalkyl; |
| 25 | R' Wasserstoff, C ₁ -C ₆ -Alkyl, C ₃ -C ₆ -Alkenyl, C ₃ -C ₆ -Alkinyl, C ₁ -C ₄ -Halogenalkyl, C ₃ -C ₆ -Halogenalkenyl oder C ₃ -C ₆ -Halogenalkinyl; |
| 30 | R'¹ Wasserstoff, Cyano, C ₁ -C ₄ -Alkyl, C ₁ -C ₆ -Halogenalkyl, C ₃ -C ₆ -Cycloalkyl, C ₁ -C ₄ -Alkoxy; |
| 35 | R² Phenyl, Phenylcarbonyl, Phenylsulfonyl, 5- oder 6-gliedriges Hetaryl, 5- oder 6-gliedriges Hetarylcarbonyl oder 5- oder 6-gliedriges Hetarylsulfonyl, wobei die Ringsysteme unsubstituiert oder substituiert sind durch ein bis drei Reste R ^a , C ₁ -C ₁₀ -Alkyl, C ₃ -C ₆ -Cycloalkyl, C ₂ -C ₁₀ -Alkenyl, C ₂ -C ₁₀ -Alkinyl, C ₁ -C ₁₀ -Alkylcarbonyl, C ₂ -C ₁₀ -Alkenylcarbonyl, C ₃ -C ₁₀ -Alkinylcarbonyl, C ₁ -C ₁₀ -Alkylsulfonyl, oder C(R')=NOR", wobei die Kohlenwasserstoffreste dieser Gruppen unsubstituiert oder substituiert sind durch einen bis drei Reste R ^c : |
| 40 | R^c Cyano, Nitro, Amino, Aminocarbonyl, Aminothiocarbonyl, Halogen, C ₁ -C ₆ -Alkyl, C ₁ -C ₆ -Halogenalkyl, C ₁ -C ₆ -Alkylsulfonyl, C ₁ -C ₆ -Alkylsulfoxyl, C ₁ -C ₆ -Alkoxy, C ₁ -C ₆ -Halogenalkoxy, C ₁ -C ₆ -Alkoxycarbonyl, C ₁ -C ₆ -Alkylthio, C ₁ -C ₆ -Alkylamino, Di-C ₁ -C ₆ -alkylamino, C ₁ -C ₆ -Alkylaminocarbonyl, Di-C ₁ -C ₆ -alkylaminocarbonyl, C ₁ -C ₆ -Alkylaminothiocarbonyl, Di-C ₁ -C ₆ -alkylaminothiocarbonyl, C ₂ -C ₆ -Alkenyl, C ₂ -C ₆ -Alkenyloxy, C ₃ -C ₆ -Cycloalkyl, C ₃ -C ₆ -Cycloalkyloxy, 5- oder 6-gliedriges Heterocycl, 5- oder |
| 45 | |

5 6-gliedriges Heterocyclyoxy, Benzyl, Benzyloxy, Phenyl, Phenoxy, Phenylthio, 5- oder 6-gliedriges Hetaryl, 5- oder 6-gliedriges Hetaryloxy und Hetarylthio, wobei die cyclischen Gruppen ihrerseits partiell oder vollständig halogeniert sein können oder einen bis drei Reste R^a tragen können; und

10 R³ Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl, C₂-C₆-Alkenyl oder C₂-C₆-Alkinyl bedeuten, wobei die Kohlenwasserstoffreste dieser Gruppen unsubstituiert oder durch einen bis drei Reste R^c substituiert sind;

15 und

20 b) einen oder mehrere Ethylen-Modulatoren (II) ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus:

- 15 o Hemmstoffe der Ethylen-Biosynthese, die die Umwandlung von S-Adenosyl-L-methionin in 1-Aminocyclopropan-1-carbonsäure (ACC) hemmen wie Derivate des Vinylglycins, Hydroxylamine, Oximetherderivate;
- 20 o Hemmstoffe der Ethylen-Biosynthese, die die Umwandlung von ACC in Ethylen blockieren ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus: Co⁺⁺- oder Ni⁺⁺-Ionen in pflanzenverfügbarer Form; radikalfangende phenolische Substanzen wie n-Propylgallat; Polyamine wie Putrescin, Spermin oder Spermidin; ACC-Strukturanaloga wie α-Aminoisobuttersäure oder L-Aminocyclopropen-1-carbonsäure; Salicylsäure oder Acibenzolar-S-Methyl; Strukturanaloga von Ascorbinsäure, die als Hemmstoffe der ACC-Oxidase fungieren wie Prohexadione-Ca oder Trinexapac-ethyl; und Triazolyle als Hemmstoffe von Cytochrom P-450-abhängigen Monooxygenasen, die als Hauptwirkung den Metabolismus von Gibberellinen blockieren wie Paclobutrazol oder Uniconazole;
- 25 o Hemmstoffe der Ethylen-Wirkung ausgewählt aus der Gruppe: Strukturanaloga des Ethylen wie 1-Methylcyclopropen oder 2,5-Norbornadien und 3-Amino-1,2,4-triazol oder Ag⁺⁺-Ionen

30 in einem Gewichtsverhältnis I zu II von 20 : 1 bis 0,05 : 1.

35 Weiterhin betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Bekämpfung von Schadpilzen wie *Phakopsora pachyrhizi* oder *Phakopsora meibomiae* bei Leguminosen sowie ein Verfahren zur Ertragssteigerung bei Leguminosen durch Verwendung der erfindungsgemäßen Mischungen.

40 Bis vor kurzem gab es in den wichtigsten Anbaugebieten für Leguminosen (insbesondere Soja) keinen Befall von Schadpilzen wie Rost, der von übermäßig wirtschaftlicher Bedeutung war. In den Jahren 2001 und 2002 trat jedoch in Südamerika vermehrt

starker Rostbefall in Sojakulturen durch die Schadpilze *Phakopsora pachyrhizi* und *Phakopsora meibomiae* auf. Es kam zu erheblichen Ernte- und Ertragsausfällen. Neben Soja werden auch andere Leguminosengattungen und -arten von diesen Schadpilzen befallen.

5

Verbindungen der Formel I sind in der Literatur unter dem Namen Strobilurine bekannt. Ebenso wie die Azole (III) gehören sie zu modernen und äußerst effektiven fungiziden Wirkstoffen (s. beispielsweise Angew. Chem. Int. Ed. 1999, 38, 1328-1349; Pesticide Manual, Herausgeber C. Tomlin, 12th Ausgabe). Über die Wirkung der o.g. Verbindungen speziell gegen Schadpilze wie *Phakopsora pachyrhizi* und *Phakopsora meibomiae* ist bislang nur wenig bekannt. In der Fachliteratur konnten keine einschlägigen Hinweise gefunden werden. Recherchen im Internet waren ebenfalls nur wenig ergiebig, z.B.:

10 http://www.saspp.org/archived_articles/tables soybeanrust 2002.html

http://www.aphis.usda.gov/ppq/ep/soybean_rust/UreMeIPp502.pdf

15 <http://www.ipmcenters.org/NewsAlerts/soybeanrust/Brazil2002.pdf>

<http://www.ipmcenters.org/NewsAlerts/soybeanrust/USDA.pdf>

Alle hier angegebenen Fungizid-Empfehlungen scheinen einen eher vorläufigen Charakter zu besitzen. Effekte auf den Blattfall werden nicht beschrieben.

20 Ein weiteres Problem besteht darin, dass sich durch Anwendung selbst von äußerst wirkungsvollen Fungiziden Pflanzenschäden nicht ganz vermeiden lassen. Nach Befall wird die Assimilationsleistung der Pflanzen durch Ausbildung von Blatt-Nekrosen herabgesetzt. Weiterhin wird durch die Pathogene bei der Sojapflanze eine vorzeitige Alterung der Blätter und Entlaubung der Pflanzen hervorgerufen. Ernte- und Ertragsausfälle sind zu beklagen. Ziel der Erfindung war daher das Auffinden eines Verfahrens, mit dem sowohl die Schadpilze bekämpft werden können als auch der von ihnen in der Wirtspflanzen ausgelöste vorzeitige Blattfall unterbunden werden kann.

25 30 Überraschenderweise wurde nun gefunden, dass sich durch Applikation der erfindungsgemäßen Kombination aus einem Strobilurin-Fungizid und einem Ethylen-Modulator die obengenannte Aufgabe gelöst werden kann. Die Wirtspflanzen weisen nach der Schadpilzbekämpfung mit der erfindungsgemäßen Mischung deutlich geringere Pflanzenschäden auf als nach Behandlung mit einem herkömmlichen Pilzmittel.

35 Unter Ethylen-Modulatoren versteht man Substanzen, die die natürliche Bildung des Pflanzenhormons Ethylen oder aber seine Wirkung blockieren. [Übersichten z.B. in M. Lieberman (1979), Biosynthesis and action of ethylene, Annual Review of Plant Physiology 30: 533-591 // S.F. Yang und N.E. Hoffman (1984), Ethylene biosynthesis and its regulation in higher plants, Annual Review of Plant Physiology 35: 155-189 // E.S.

40 Sisler et. al. (2003), 1-substituted cyclopropenes: Effective blocking agents for ethylene]

action in plants, Plant Growth Regulation 40: 223-228]. Zu unterscheiden sind hier hauptsächlich drei Gruppen:

- Hemmstoffe der Ethylen-Biosynthese, die die Umwandlung von S-Adenosyl-L-methionin in 1-Aminocyclopropan-1-carbonsäure (ACC) hemmen
 - 5 Z.B. Derivate des Vinylglycins (Rhizobitoxin, Aminoethoxyvinylglycin, Methoxyvinylglycin), Hydroxylamine (L-Canalin, Aminoxyessigsäure) oder Oximetherderivate [gemäß EP-A-0 243 834 und EP-A 0 501 326 bzw. J. Kirchner et al. (1993), Effects of novel oxime ether derivatives of aminoxyacetic acid on ethylene formation in leaves of oilseed rape and barley and on carnation flower senescence, Plant Growth Regulation 13: 41-46].
 - 10 ○ Hemmstoffe der Ethylen-Biosynthese, die die Umwandlung von ACC in Ethylen blockieren
 - Z.B. Co^{++} - oder Ni^{++} -Ionen, radikalfangende phenolische Substanzen (z.B. *n*-Propylgallat), Polyamine (z.B. Putrescin, Spermin, Spermidin), ACC-Strukturanaloga (z.B. α -Aminoisobuttersäure, L-Aminocyclopropen-1-carbonsäure), Salicylsäure [C.A. Leslie und R.J. Romani (1988), Inhibition of ethylene bio-synthesis by salicylic acid, Plant Physiology 88: 833-837] einschließlich seines synthetischen Analogons Acibenzolar-S-Methyl, Strukturanaloga von Ascorbinsäure, die als Hemmstoffe der ACC-Oxidase fungieren [z.B. Prohexadione-Ca, Trinexapac-ethyl – W. Rademacher (2000), Growth retardants: Effects on gibberellin biosynthesis and other metabolic pathways, Annual Review of Plant Physiology and Plant Molecular Biology 51: 501-531] sowie Triazolyde als Hemmstoffe von Cytochrom P-450-abhängigen Monooxygenasen, die als Hauptwirkung den Metabolismus von Gibberellinen blockieren [z.B. Paclobutrazol, Uniconazole - W. Rademacher (2000), Growth retardants: Effects on gibberellin biosynthesis and other metabolic pathways, Annual Review of Plant Physiology and Plant Molecular Biology 51: 501-531].
 - 15 ○ Hemmstoffe der Ethylen-Wirkung
 - Diese Substanzen besetzen beispielsweise den Ethylen-Rezeptor im Zielgewebe mit hoher Affinität und unterbinden damit eine Wirkung von Ethylen [Strukturanaloga des Ethyleins (z.B. 1-Methylcyclopropen, 2,5-Norbornadien), 3-Amino-1,2,4-Triazol oder Ag^{++} -Ionen (z.B. aus Silberthiosulfat)].
 - 20
 - 25
 - 30
 - 35
 - 40
- In der Literatur sind für einige dieser Ethylen-Modulatoren verschiedene zusätzliche Wirkungen beschrieben. Beispielsweise ist erwähnt, dass Acylcyclohexandione wie Prohexadione-Ca oder Trinexapac-ethyl zu einem Schutz von Kulturpflanzen gegen biotische und abiotische Stressoren führen können [z.B. EP 0 123 001 A1, Seite 27, Zeilen 20 und 21 (für Prohexadione und verwandte Substanzen) oder für Trinexapac-ethyl und verwandte Verbindungen in EP 0 126 713]. In Bazzi et al. (European Journal of Horticultural Science 68: 108-114 und 115-122) werden mehrere Beispiele genannt,

in denen in bestimmten Wirtspflanzen durch die genannten Verbindungen Resistenz gegen bestimmte Pathogene induziert wird. Bei einigen Wirt-Pathogen-Kombinationen kann jedoch kein derartiger Effekt erzielt werden. Für Leguminosen liegen keine Beispiele vor.

5

Kobalt ist als Spurenelement für die Pflanzenernährung von Bedeutung. Von Hemmstoffen der Ethylen-Biosynthese, die die Umwandlung von S-Adenosyl-L-methionin in ACC hemmen, ist beschrieben, dass sie auch in landwirtschaftlich genutzten Böden die Ethylenbildung herabsetzen können. Dadurch wird ein verbessertes Pflanzenwachstum 10 und bei Leguminosen eine intensivierte Bildung von Wurzelknöllchen ermöglicht (EP-A 0 767 607).

Andere Typen der genannten Ethylen-Modulatoren sind verschiedentlich auf ihre Fähigkeit hin untersucht worden, ob sie bei Kulturpflanzen eine Wirkung gegen biotische 15 oder abiotische Stressoren ausüben können. Bekannt ist, dass Triazolyde, wie Paclobutrazol und Uniconazole aufgrund ihrer strukturellen Nähe zu bestimmten Fungiziden eine gewisse pilzabtötende Wirkung aufweisen [vergl. W. Rademacher (2000), Growth retardants: Effects on gibberellin biosynthesis and other metabolic pathways, Annual Review of Plant Physiology and Plant Molecular Biology 51: 501-531]. Salicylsäure und 20 das von ihm abgeleitete Acibenzolar-S-methyl lösen Resistenzreaktionen gegen Pathogenbefall aus [M. Oostendorp et al. (2001), Induced disease resistance in plants by chemicals, European Journal of Plant Pathology 107:19-28]. Aus der einschlägigen Literatur ist jedoch nicht ersichtlich, dass die genannten Ethylen-Modulatoren durch 25 Pilze hervorgerufenen Pflanzenschädigungen speziell bei Soja entgegenwirken.

25

Überraschenderweise wurde nun gefunden, dass die gleichzeitige Anwendung von fungiziden Verbindungen der Formel I und gegebenenfalls Azolen III, sowie von Ethylen-Modulatoren II Pathogenbedingte Pflanzenschäden (insbesondere ein vorzeitiger Blattfall) bei Leguminosen besser vermieden werden können als durch eine alleinige 30 Fungizidbehandlung. Gesteigerte Erträge bei einer erhöhten Qualität des Ernteguts sind die unmittelbare Folge.

Geeignete Fungizide zur Bekämpfung von Schadpilze insbesondere von *Phakopsora pachyrhizi* und *Phakopsora meibomiae* sind die eingangs erwähnten Verbindungen der 35 Formel I (Strobilurine).

Insbesondere haben sich Azoxystrobin, Dimoxystrobin, Fluoxastrobin, Kresoxim-methyl, Metominostrobin, Orysastrobin Picoxystrobin, oder Trifloxystrobin und besonders bevorzugt Pyraclostrobin zur Behandlung der obenerwähnten Pilzerkrankungen 40 als geeignet erwiesen.

Die oben erwähnten Strobilurine sind aus der Literatur bekannt (siehe www.hclrss.demon.co.uk)

- 5 - Dimoxystrobin, (*E*)-2-(methoxyimino)-N-methyl-2-[α -(2,5-xylyloxy)-o-tolyl]acetamide, bekannt aus EP-A 477 631 und EP-A 398 692;
- 10 - Azoxystrobin, methyl (*E*)-2-[2-[6-(2-cyanophenoxy)pyrimidin-4-yloxy]phenyl]-3-methoxyacrylate, bekannt aus EP 382375;
- 15 - Fluoxastrobin, *E*-{2-[6-(2-chlorophenoxy)-5-fluoropyrimidin-4-yloxy]phenyl}(5,6-dihydro-1,4,2-dioxazin-3-yl)methanone O-methyloxime, bekannt aus WO 95/04728;
- 20 - Kresoxim-methyl, methyl (*E*)-methoxyimino[α -(o-tolyloxy)-o-tolyl]acetate, bekannt aus EP 253 213;
- 25 - Metominostrobin, (*E*)-2-(methoxyimino)-N-methyl-2-(2-phenoxyphenyl)-acetamide, bekannt aus EP-A 398 692;
- 30 - Orysastrobin, (2*E*)-2-(methoxyimino)-2-{2-[$(3E,5E,6E)$ -5-(methoxyimino)-4,6-dimethyl-2,8-dioxa-3,7-diazanona-3,6-dien-1-yl]phenyl}-N-methylacetamide, bekannt aus WO-A 97/15552;
- 35 - Picoxystrobin, methyl (*E*)-3-methoxy-2-{2-[6-(trifluoromethyl)-2-pyridyloxymethyl]phenyl}acrylate bekannt beispielsweise aus EP 278595
- 40 - Pyraclostrobin, methyl *N*-{2-[1-(4-chlorophenyl)-1*H*-pyrazol-3-yloxymethyl]phenyl}(*N*-methoxy)carbamate bekannt beispielsweise aus EP 804 421
- 45 - Trifloxystrobin, methyl (*E*)-methoxyimino-{{(*E*)- α -[1-(α , α , α -trifluoro-m-tolyl)ethylideneaminoxy]-o-tolyl}acetate, bekannt aus EP-A 460575.

Neben ihrer hervorragenden Wirkung gegen Rostpilze erhöhen die Strobilurine ferner die Ertragskraft bei Leguminosen. Unter Leguminosen fallen insbesondere die folgenden Kulturpflanzen: Lupinen, Klee, Luzerne, Erbsen, Bohnen (Phaseolus- und Vicia-Arten), Linsen, Kichererbsen, Erdnüssen und insbesondere Soja. Von Ertragssteigerungen, die nicht auf die fungizide Wirkung der Strobilurine zurückzuführen sind, wurde bereits bei der Anwendung von Strobilurinen im Getreide berichtet (Koehle H. et al, in *Gesunde Pflanzen* 49 (1997), Seiten 267 –271; Glaab J. et al. *Planta* 207 (1999), 442-448).

Bei der Anwendung von Strobilurinen, insbesondere Pyraclostrobin in Soja ist die Ertragssteigerung überraschend groß. Die Erhöhung der Ertragskraft in Kombination mit der hervorragenden Rostwirkung der Strobilurine bei Leguminosen macht das erfindungsgemäße Verfahren für den Farmer besonders interessant. Ausgezeichnete Ergebnisse lassen sich bei Anwendung von Pyraclostrobin erzielen.

Weiterhin lassen sich mit dem erfindungsgemäßen Verfahren auch andere Schadpilze, die bei Leguminosen häufig auftreten, sehr gut bekämpfen. Die wichtigsten Pilzkrankheiten in Soja sind im folgenden aufgeführt:

5

- *Microsphaera diffusa*
 - *Cercospora kikuchii*
 - *Cercospora sojina*
 - *Septoria glycines*
- 10 • *Colletotrichum truncatum*
- *Corynespora cassiicola*

Wie eingangs erwähnt sind unter Ethylen-Modulatoren vorzugsweise die folgenden Verbindungen zu verstehen: Rhizobitoxin, Aminoethoxyvinylglycin, Methoxyvinylglycin, L-Canalin, Aminooxyessigsäure, Oximetherderivate (gemäß EP-A-0 243 834 und EP-A 0 501 326), Co⁺⁺- oder Ni⁺⁺-Ionen, n-Propylgallat, Putrescin, Spermin, Spermidin, α -Aminoisobuttersäure, L-Aminocyclopropen-1-carbonsäure, Salicylsäure, Acibenzolar-S-Methyl, Prohexadione-Ca, Trinexapac-ethyl, Paclobutrazol, Uniconazole, 1-Methylcyclopropen, 2,5-Norbornadien, 3-Amino-1,2,4-triazol oder Ag⁺⁺-Ionen.

20

Besonders geeignete Ethylen-Modulatoren in den erfindungsgemäßen Mischungen sind Aminoethoxyvinylglycin, Aminooxyessigsäure, Co⁺⁺-Ionen in pflanzenverfügbarer Form (anorganische Salze, Komplexe oder Chelate mit organischen Verbindungen), α -Aminoisobuttersäure, Salicylsäure, Acibenzolar-S-Methyl, Prohexadione-Ca und Trinexapac-ethyl.

Insbesondere bevorzugt sind Co⁺⁺-Ionen in pflanzenverfügbarer Form (anorganische Salze, Komplexe oder Chelate mit organischen Verbindungen), Salicylsäure und Prohexadione-Ca (EP- A 123001). Dabei können eine oder mehrere dieser Ethylen-Modulatoren in Mischung mit Strobilurinen (ggf. mit zusätzlichem Azol) erfindungsgemäß eingesetzt werden.

Die Strobilurine (I) und Ethylen-Modulatoren (II) werden in der Regel in einem Gewichtsverhältnis von 20 : 1 bis 0,05 :1 und vorzugweise in einem Gewichtsverhältnis von 10 : 1 bis 0,05 :1 und insbesondere bevorzugt in einem Gewichtsverhältnis von 5 : 1 bis 0,1 :1 eingesetzt. Der Gewichtsanteil der Ethylen-Modulatoren kann sich dabei auf mehrere Wirkstoffe verteilen.

- Die Strobilurin-Mischungen mit Ethylen-Modulatoren eignen sich zur Bekämpfung der o.g. Krankheiten. Den Mischungen können jedoch noch weitere Wirkstoffe zugesetzt werden, wie z.B. Herbizide, Insektizide, Wachstumsregulatoren, Fungizide oder auch Düngemittel. Beim Vermischen der Strobilurine bzw. der sie enthaltenden Mittel in der 5 Anwendungsform als Fungizide mit anderen Fungiziden erhält man in vielen Fällen eine Vergrößerung des fungiziden Wirkungsspektrums.

Die folgende Liste von Fungiziden, mit denen die erfindungsgemäßen Verbindungen gemeinsam angewendet werden können, soll die Kombinationsmöglichkeiten erläutern, 10 nicht aber einschränken:

- Acylalanine wie Benalaxyl, Metalaxyl, Ofurace, Oxadixyl,
- Aminderivate wie Aldimorph, Dodine, Dodemorph, Fenpropimorph, Fenpropidin, Guazatine, Iminoctadine, Spiroxamin, Tridemorph
- 15 • Anilinopyrimidine wie Pyrimethanil, Mepanipyrim oder Cyprodinyl,
- Antibiotika wie Cycloheximid, Griseofulvin, Kasugamycin, Natamycin, Polyoxin oder Streptomycin,
- Dicarboximide wie Iprodion, Myclozolin, Procymidon, Vinclozolin,
- Dithiocarbamate wie Ferbam, Nabam, Maneb, Mancozeb, Metam, Metiram, Propi- 20 neb, Polycarbamat, Thiram, Ziram, Zineb,
- Heterocyclische Verbindungen wie Anilazin, Benomyl, Boscalid, Carbendazim, Carboxin, Oxycarboxin, Cyazofamid, Dazomet, Dithianon, Famoxadon, Fenamidon, Fenarimol, Fuberidazol, Flutolanil, Furametpyr, Isoprothiolan, Mepronil, Nuarimol, Probenazol, Proquinazid, Pyrifenoxy, Pyroquilon, Quinoxyfen, Silthiofam, Thiaben- 25 dazol, Thifluzamid, Thiophanat-methyl, Tiadinil, Tricyclazol, Triforine,
- Kupferfungizide wie Bordeaux Brühe, Kupferacetat, Kupferoxychlorid, basisches Kupfersulfat,
- Nitrophenylderivate, wie Binapacryl, Dinocap, Dinobuton, Nitrophthal-isopropyl
- Phenylpyrrole wie Fenpiclonil oder Fludioxonil,
- 30 • Schwefel
- Sonstige Fungizide wie Benthiavalicarb, Carpropamid, Chlorothalonil, Cyflufenamid, Cymoxanil, Dazomet, Diclofenvin, Diclofencarb, Edifenphos, Ethaboxam, Fenhexamid, Fentin-Acetat, Fenoxanil, Ferimzone, Fluazinam, Fosetyl, Fosetyl-Aluminium, Iprovalicarb, Hexachlorbenzol, Metrafenon, Pencycuron, Propamocarb, Phthalid, Toloclofos-methyl, Quintozene, Zoxamid
- 35 • Sulfensäurederivate wie Captafol, Captan, Dichlofluanid, Folpet, Tolyfluanid Zimtsäureamide und Analoge wie Dimethomorph, Flumetover oder Flumorph.

10

Für das erfindungsgemäße Verfahren bewährt haben sich Mischungen die neben Strobilurinen I und Ethylen Modulatoren II ein Azol III, wie beispielsweise Bromoconazol, Cyproconazol, Epoxiconazol, Fenbuconazol, Fluquiconazol, Flusilazol, Metconazol, Myclobutanil, Propiconazol, Prochloraz, Prothioconazol, Tebuconazol oder Triticonazol 5 erwiesen. Insbesondere bevorzugt ist die Mischung von Pyraclostrobin, Ethylen Modulatoren II und Epoxiconazol.

Die erfindungsgemäßen Mischungen werden angewendet, indem man die Pilze oder 10 die vor Pilzbefall zu schützenden Pflanzen, Materialien oder den Erdboden mit einer wirksamen Menge der Wirkstoffkombinationen behandelt. Insbesondere werden die oberirdischen Pflanzenteile der Leguminosen, insbesondere die Blätter mit einer wässrigen Aufbereitung der Wirkstoffe behandelt. Die Anwendung kann sowohl vor als auch nach der Infektion der Materialien oder Pflanzen durch die Pilze erfolgen.

15 Die Mischungen erhöhen die Ertragskraft insbesondere bei Leguminosen. Besondere Bedeutung haben sie dabei für die Behandlung von Lupinen, Klee, Luzerne, Erbsen, Bohnen (Phaseolus- und Vicia-Arten), Linsen, Kichererbsen, Erdnüssen und insbesondere Soja.

20 Wie weiter oben erwähnt, wird durch bestimmte Ethylen-Modulatoren die Ethylenbildung im Boden, d.h. im Wurzelbereich der Nutzpflanzen reduziert (EP-A 767 607). Es ist davon auszugehen, dass auch nach einer Blattapplikation ein bestimmter Teil derartiger Substanzen in den Erdboden gelangt (z.B. durch Abwaschen bei Regenfällen). Dementsprechend besteht bei einem Teil der erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen ein zusätzlicher Nutzeffekt in einer Bodenverbesserung: Ein verminderter Ethylengehalt in der Rhizosphäre erlaubt ein allgemein besseres Pflanzenwachstum; bei Leguminosen werden mehr Wurzelknöllchen gebildet und so vermehrt N₂ assimiliert. Diese Effekte können zu einer zusätzlichen Ertragssteigerung führen.

25 30 Eine besondere Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens betrifft die Anwendung der Mischungen an gentechnisch veränderten Leguminosen, insbesondere Sojapflanzen. Heute sind beispielsweise Sojapflanzen, die gegen Herbicide wie Glyphosate resistent sind, oder Pflanzen, die insektizide Wirkstoffe bilden, auf dem Markt. Die gentechnisch veränderten Pflanzen sind teilweise empfindlicher als herkömmliche Züchtungen. Des Weiteren ist die Anschaffung des entsprechenden Saatguts in der Regel teurer, so dass der Schutz dieser Kulturpflanzen besonders wichtig ist.

- Verfahren zur Herstellung von Pflanzen, die gegenüber der Einwirkung von Glyphosate resistent sind, sind in der jüngeren Literatur beschrieben (EP-A 218 571, EP-A 293 358, WO-A 92/00377 and WO-A 92/04449). In Chemical Abstracts, 123, No.21 (1995) A.N. 281158c ist die Herstellung Glyphosate resistenter Sojapflanzen beschrieben.
- 5 Andere Glyphosate resistente Leguminosen können auf ähnliche Weise hergestellt werden. Methoden zur Transformation von Leguminosen sind in der Literatur bekannt und können wie weiter oben dargestellt dazu verwendet werden beispielsweise Glyphosate resistente Bohnen, Erbsen, Linsen, Erdnüsse und Lupinen herzustellen: *Plant Science (Shannon)* 150(1) Jan.14.2000, 41-49; *J. of Plant Biochemistry & Biotechnology* 9(2) July, 2000, 107-110; *Acta Physiologiae Plantarum* 22(2), 2000, 111-119; *Molecular Breeding* 5(1) 1999, 43-51; *In Vitro Cellular & Developmental Biology, Animal* 34 (3 Part 2) March, 1998, 53A; *Plant Cell Reports* 16(8), 1997, 513-519 and 541-544; *Theoretical & Applied Genetics* 94(2), 1997, 151-158; *Plant Science*, 117 (1-2), 1996, 131-138; *Plant Cell Reports* 16(1-2), 1996, 32-37.
- 10 15 Beispielsweise können Sojasorten wie NIDERA AX 4919, die resistent gegen zahlreiche Pilzkrankheiten und das Herbizid Glyphosate sind, verwendet werden.
- Die Aufwandmengen liegen bei der Anwendung der erfindungsgemäßen Wirkstoffmischungen im Pflanzenschutz je nach Art des gewünschten Effektes zwischen 0,05 und 2,0 kg Wirkstoff pro ha.
- 20 25 Werden in Mischungskomponente a) Mischungen von Strobilurinen (I) und Azolen (III) eingesetzt, so erfolgt dies üblicherweise in einem Gewichtsverhältnis der Verbindungen I zu III von 20:1 bis 0,05:1 und vorzugsweise von 10:1 bis 0,1:1.
- Bei den erfindungsgemäßen Mischungen aus Fungiziden (I + III) und Ethylen-Modulatoren (II) beträgt das Gewichtsverhältnis 20 : 1 bis 0,05 : 1 - vorzugsweise 10 : 1 bis 0,1 : 1. Dabei können mehrere Ethylen-Modulatoren (II) nebeneinander vorliegen.
- 30 35 Die Mischungen können in die üblichen Formulierungen übergeführt werden, z.B. Lösungen, Emulsionen, Suspensionen, Stäube, Pulver, Pasten und Granulate. Die Anwendungsform richtet sich nach dem jeweiligen Verwendungszweck; sie soll in jedem Fall eine feine und gleichmäßige Verteilung der erfindungsgemäßen Verbindung gewährleisten.
- 40 Die Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt, z.B. durch Verstreichen des Wirkstoffs mit Lösungsmitteln und/oder Trägerstoffen, gewünschtenfalls unter Verwendung von Emulgiermitteln und Dispergiermitteln. Als Lösungsmittel / Hilfsstoffe kommen dafür im wesentlichen in Betracht:

12

- Wasser, aromatische Lösungsmittel (z.B. Solvesso Produkte, Xylol), Paraffine (z.B. Erdölfraktionen), Alkohole (z.B. Methanol, Butanol, Pentanol, Benzylalkohol), Ketone (z.B. Cyclohexanon, gamma-Butyrolacton), Pyrrolidone (NMP, NOP), Acetate (Glykoldiacetat), Glykole, Dimethylfettsäureamide, Fettsäuren und Fettsäureester. Grundsätzlich können auch Lösungsmittelgemische verwendet werden,
- Trägerstoffe wie natürliche Gesteinsmehle (z.B. Kaoline, Tonerden, Talkum, Kreide) und synthetische Gesteinsmehle (z.B. hochdisperse Kieselsäure, Silikate); Emulgiermittel wie nichtionogene und anionische Emulgatoren (z.B. Polyoxyethylen-Fettalkohol-Ether, Alkylsulfonate und Arylsulfonate) und Dispergiermittel wie Lignin-Sulfitablaugen und Methylcellulose.

Als oberflächenaktive Stoffe kommen Alkali-, Erdalkali-, Ammoniumsalze von Ligninsulfinsäure, Naphthalinsulfinsäure, Phenolsulfinsäure, Dibutylnaphthalinsulfinsäure, 15 Alkylarylsulfonate, Alkylsulfate (z.B. Na-Dodecylsulfat), Alkylsulfonate, Fettalkohole (z.B. Lutensol® AO 10), Fettalkoholsulfate, Fettsäuren und sulfatierte Fettalkoholglykolether zum Einsatz, ferner Kondensationsprodukte von sulfonierte Naphthalin und Naphthalinderivaten mit Formaldehyd, Kondensationsprodukte des Naphthalins bzw. 20 der Naphthalinsulfinsäure mit Phenol und Formaldehyd, Polyoxyethyleneoctylphenoxyether, ethoxyliertes Isooctylphenol, Octylphenol, Nonylphenol, Alkylphenolpolyglykolether (z.B. Triton® X-100), Tributylphenylpolyglykolether, Tristerylphenylpolyglykolether, Alkyl-arylpolyetheralkohole, Alkohol- und Fettalkoholethylenoxid-Kondensate, Fettalkoholalkoxylaten (z.B. Wettol® LF700), ethoxyliertes Rizinusöl, Polyoxyethylenalkylether, ethoxyliertes Polyoxypropylene, Laurylalkoholpolyglykoletheracetal, Sorbitester, Polyoxyethylensorbitanmonolaurat (z.B. Tween® 20), Ligninsulfitablaugen und 25 Methylcellulose in Betracht.

In einer bevorzugten Ausführungsform werden erfindungsgemäß Mischungen aus Strobilurinen I, Ethylen-Modulatoren II, gegebenenfalls Azolen III und oberflächenaktiven Stoffen ausgewählt aus der Gruppe Alkylsulfate (z.B. Na-Dodecylsulfat), Fettalkohole (z.B. Lutensol® AO 10), Polyoxyethylensorbitanmonolaurat (z.B. Tween® 20), 30 Alkylphenolpolyglykolether (z.B. Triton® X-100), Fettalkoholalkoxylaten (z.B. Wettol® LF700) verwendet.

35 Zur Herstellung von direkt versprühbaren Lösungen, Emulsionen, Pasten oder Öldispersionen kommen Mineralölfractionen von mittlerem bis hohem Siedepunkt, wie Kerosin oder Dieselöl, ferner Kohlenteeröle sowie Öle pflanzlichen oder tierischen Ursprungs, aliphatische, cyclische und aromatische Kohlenwasserstoffe, z.B. Toluol, Xylool, Paraffin, Tetrahydronaphthalin, alkylierte Naphthaline oder deren Derivate, Metha-

13

nol, Ethanol, Propanol, Butanol, Cyclohexanol, Cyclohexanon, Isophoron, stark polare Lösungsmittel, z.B. Dimethylsulfoxid, N-Methylpyrrolidon oder Wasser in Betracht.

5 Pulver-, Streu- und Stäubemittel können durch Mischen oder gemeinsames Vermahlen der wirksamen Substanzen mit einem festen Trägerstoff hergestellt werden.

10 Granulate, z.B. Umhüllungs-, Imprägnierungs- und Homogengranulate, können durch Bindung der Wirkstoffe an feste Trägerstoffe hergestellt werden. Feste Trägerstoffe sind z.B. Mineralerden, wie Kieselgele, Silikate, Talkum, Kaolin, Attaclay, Kalkstein, Kalk, Kreide, Bolus, Löß, Ton, Dolomit, Diatomeenerde, Calcium- und Magnesiumsulfat, Magnesiumoxid, gemahlene Kunststoffe, Düngemittel, wie z.B. Ammoniumsulfat, Ammoniumphosphat, Ammoniumnitrat, Harnstoffe und pflanzliche Produkte, wie Getreidemehl, Baumrinden-, Holz- und Nussschalenmehl, Cellulosepulver und andere feste Trägerstoffe.

15 20 Die Formulierungen enthalten im allgemeinen zwischen 0,01 und 95 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,1 und 90 Gew.-% des Wirkstoffs. Die Wirkstoffe werden dabei in einer Reinheit von 90% bis 100%, vorzugsweise 95% bis 100% (nach NMR-Spektrum) eingesetzt.

- 25 Beispiele für Formulierungen sind:
1. Produkte zur Verdünnung in Wasser
 - A) Wasserlösliche Konzentrate (SL)
 - 20 25 30 35 40 45 50 55 60 65 70 75 80 85 90 95 100 105 110 115 120 125 130 135 140 145 150 155 160 165 170 175 180 185 190 195 200 205 210 215 220 225 230 235 240 245 250 255 260 265 270 275 280 285 290 295 300 305 310 315 320 325 330 335 340 345 350 355 360 365 370 375 380 385 390 395 400 405 410 415 420 425 430 435 440 445 450 455 460 465 470 475 480 485 490 495 500 505 510 515 520 525 530 535 540 545 550 555 560 565 570 575 580 585 590 595 600 605 610 615 620 625 630 635 640 645 650 655 660 665 670 675 680 685 690 695 700 705 710 715 720 725 730 735 740 745 750 755 760 765 770 775 780 785 790 795 800 805 810 815 820 825 830 835 840 845 850 855 860 865 870 875 880 885 890 895 900 905 910 915 920 925 930 935 940 945 950 955 960 965 970 975 980 985 990 995 1000 1005 1010 1015 1020 1025 1030 1035 1040 1045 1050 1055 1060 1065 1070 1075 1080 1085 1090 1095 1100 1105 1110 1115 1120 1125 1130 1135 1140 1145 1150 1155 1160 1165 1170 1175 1180 1185 1190 1195 1200 1205 1210 1215 1220 1225 1230 1235 1240 1245 1250 1255 1260 1265 1270 1275 1280 1285 1290 1295 1300 1305 1310 1315 1320 1325 1330 1335 1340 1345 1350 1355 1360 1365 1370 1375 1380 1385 1390 1395 1400 1405 1410 1415 1420 1425 1430 1435 1440 1445 1450 1455 1460 1465 1470 1475 1480 1485 1490 1495 1500 1505 1510 1515 1520 1525 1530 1535 1540 1545 1550 1555 1560 1565 1570 1575 1580 1585 1590 1595 1600 1605 1610 1615 1620 1625 1630 1635 1640 1645 1650 1655 1660 1665 1670 1675 1680 1685 1690 1695 1700 1705 1710 1715 1720 1725 1730 1735 1740 1745 1750 1755 1760 1765 1770 1775 1780 1785 1790 1795 1800 1805 1810 1815 1820 1825 1830 1835 1840 1845 1850 1855 1860 1865 1870 1875 1880 1885 1890 1895 1900 1905 1910 1915 1920 1925 1930 1935 1940 1945 1950 1955 1960 1965 1970 1975 1980 1985 1990 1995 2000 2005 2010 2015 2020 2025 2030 2035 2040 2045 2050 2055 2060 2065 2070 2075 2080 2085 2090 2095 2100 2105 2110 2115 2120 2125 2130 2135 2140 2145 2150 2155 2160 2165 2170 2175 2180 2185 2190 2195 2200 2205 2210 2215 2220 2225 2230 2235 2240 2245 2250 2255 2260 2265 2270 2275 2280 2285 2290 2295 2300 2305 2310 2315 2320 2325 2330 2335 2340 2345 2350 2355 2360 2365 2370 2375 2380 2385 2390 2395 2400 2405 2410 2415 2420 2425 2430 2435 2440 2445 2450 2455 2460 2465 2470 2475 2480 2485 2490 2495 2500 2505 2510 2515 2520 2525 2530 2535 2540 2545 2550 2555 2560 2565 2570 2575 2580 2585 2590 2595 2600 2605 2610 2615 2620 2625 2630 2635 2640 2645 2650 2655 2660 2665 2670 2675 2680 2685 2690 2695 2700 2705 2710 2715 2720 2725 2730 2735 2740 2745 2750 2755 2760 2765 2770 2775 2780 2785 2790 2795 2800 2805 2810 2815 2820 2825 2830 2835 2840 2845 2850 2855 2860 2865 2870 2875 2880 2885 2890 2895 2900 2905 2910 2915 2920 2925 2930 2935 2940 2945 2950 2955 2960 2965 2970 2975 2980 2985 2990 2995 3000 3005 3010 3015 3020 3025 3030 3035 3040 3045 3050 3055 3060 3065 3070 3075 3080 3085 3090 3095 3100 3105 3110 3115 3120 3125 3130 3135 3140 3145 3150 3155 3160 3165 3170 3175 3180 3185 3190 3195 3200 3205 3210 3215 3220 3225 3230 3235 3240 3245 3250 3255 3260 3265 3270 3275 3280 3285 3290 3295 3300 3305 3310 3315 3320 3325 3330 3335 3340 3345 3350 3355 3360 3365 3370 3375 3380 3385 3390 3395 3400 3405 3410 3415 3420 3425 3430 3435 3440 3445 3450 3455 3460 3465 3470 3475 3480 3485 3490 3495 3500 3505 3510 3515 3520 3525 3530 3535 3540 3545 3550 3555 3560 3565 3570 3575 3580 3585 3590 3595 3600 3605 3610 3615 3620 3625 3630 3635 3640 3645 3650 3655 3660 3665 3670 3675 3680 3685 3690 3695 3700 3705 3710 3715 3720 3725 3730 3735 3740 3745 3750 3755 3760 3765 3770 3775 3780 3785 3790 3795 3800 3805 3810 3815 3820 3825 3830 3835 3840 3845 3850 3855 3860 3865 3870 3875 3880 3885 3890 3895 3900 3905 3910 3915 3920 3925 3930 3935 3940 3945 3950 3955 3960 3965 3970 3975 3980 3985 3990 3995 4000 4005 4010 4015 4020 4025 4030 4035 4040 4045 4050 4055 4060 4065 4070 4075 4080 4085 4090 4095 4100 4105 4110 4115 4120 4125 4130 4135 4140 4145 4150 4155 4160 4165 4170 4175 4180 4185 4190 4195 4200 4205 4210 4215 4220 4225 4230 4235 4240 4245 4250 4255 4260 4265 4270 4275 4280 4285 4290 4295 4300 4305 4310 4315 4320 4325 4330 4335 4340 4345 4350 4355 4360 4365 4370 4375 4380 4385 4390 4395 4400 4405 4410 4415 4420 4425 4430 4435 4440 4445 4450 4455 4460 4465 4470 4475 4480 4485 4490 4495 4500 4505 4510 4515 4520 4525 4530 4535 4540 4545 4550 4555 4560 4565 4570 4575 4580 4585 4590 4595 4600 4605 4610 4615 4620 4625 4630 4635 4640 4645 4650 4655 4660 4665 4670 4675 4680 4685 4690 4695 4700 4705 4710 4715 4720 4725 4730 4735 4740 4745 4750 4755 4760 4765 4770 4775 4780 4785 4790 4795 4800 4805 4810 4815 4820 4825 4830 4835 4840 4845 4850 4855 4860 4865 4870 4875 4880 4885 4890 4895 4900 4905 4910 4915 4920 4925 4930 4935 4940 4945 4950 4955 4960 4965 4970 4975 4980 4985 4990 4995 5000 5005 5010 5015 5020 5025 5030 5035 5040 5045 5050 5055 5060 5065 5070 5075 5080 5085 5090 5095 5100 5105 5110 5115 5120 5125 5130 5135 5140 5145 5150 5155 5160 5165 5170 5175 5180 5185 5190 5195 5200 5205 5210 5215 5220 5225 5230 5235 5240 5245 5250 5255 5260 5265 5270 5275 5280 5285 5290 5295 5300 5305 5310 5315 5320 5325 5330 5335 5340 5345 5350 5355 5360 5365 5370 5375 5380 5385 5390 5395 5400 5405 5410 5415 5420 5425 5430 5435 5440 5445 5450 5455 5460 5465 5470 5475 5480 5485 5490 5495 5500 5505 5510 5515 5520 5525 5530 5535 5540 5545 5550 5555 5560 5565 5570 5575 5580 5585 5590 5595 5600 5605 5610 5615 5620 5625 5630 5635 5640 5645 5650 5655 5660 5665 5670 5675 5680 5685 5690 5695 5700 5705 5710 5715 5720 5725 5730 5735 5740 5745 5750 5755 5760 5765 5770 5775 5780 5785 5790 5795 5800 5805 5810 5815 5820 5825 5830 5835 5840 5845 5850 5855 5860 5865 5870 5875 5880 5885 5890 5895 5900 5905 5910 5915 5920 5925 5930 5935 5940 5945 5950 5955 5960 5965 5970 5975 5980 5985 5990 5995 6000 6005 6010 6015 6020 6025 6030 6035 6040 6045 6050 6055 6060 6065 6070 6075 6080 6085 6090 6095 6100 6105 6110 6115 6120 6125 6130 6135 6140 6145 6150 6155 6160 6165 6170 6175 6180 6185 6190 6195 6200 6205 6210 6215 6220 6225 6230 6235 6240 6245 6250 6255 6260 6265 6270 6275 6280 6285 6290 6295 6300 6305 6310 6315 6320 6325 6330 6335 6340 6345 6350 6355 6360 6365 6370 6375 6380 6385 6390 6395 6400 6405 6410 6415 6420 6425 6430 6435 6440 6445 6450 6455 6460 6465 6470 6475 6480 6485 6490 6495 6500 6505 6510 6515 6520 6525 6530 6535 6540 6545 6550 6555 6560 6565 6570 6575 6580 6585 6590 6595 6600 6605 6610 6615 6620 6625 6630 6635 6640 6645 6650 6655 6660 6665 6670 6675 6680 6685 6690 6695 6700 6705 6710 6715 6720 6725 6730 6735 6740 6745 6750 6755 6760 6765 6770 6775 6780 6785 6790 6795 6800 6805 6810 6815 6820 6825 6830 6835 6840 6845 6850 6855 6860 6865 6870 6875 6880 6885 6890 6895 6900 6905 6910 6915 6920 6925 6930 6935 6940 6945 6950 6955 6960 6965 6970 6975 6980 6985 6990 6995 7000 7005 7010 7015 7020 7025 7030 7035 7040 7045 7050 7055 7060 7065 7070 7075 7080 7085 7090 7095 7100 7105 7110 7115 7120 7125 7130 7135 7140 7145 7150 7155 7160 7165 7170 7175 7180 7185 7190 7195 7200 7205 7210 7215 7220 7225 7230 7235 7240

D) Emulsionen (EW, EO)

- 40 Gew.-Teile einer erfindungsgemäßen Verbindung werden in Xylol unter Zusatz von
5 Ca-Dodecylbenzolsulfonat und Ricinusölethoxylat (jeweils 5 %) gelöst. Diese Mischung
wird mittels einer Emulgiermaschine (Ultraturrax) in Wasser eingebracht und zu einer
homogenen Emulsion gebracht. Bei der Verdünnung in Wasser ergibt sich eine Emul-
sion.

10 E) Suspensionen (SC, OD)

- 20 Gew.-Teile einer erfindungsgemäßen Verbindung werden unter Zusatz von Disper-
gier- und Netzmitteln und Wasser oder einem organischen Lösungsmittel in einer
Rührwerkskugelmühle zu einer feinen Wirkstoffsuspension zerkleinert. Bei der Verdün-
15 nung in Wasser ergibt sich eine stabile Suspension des Wirkstoffs.

F) Wasserdispersierbare und wasserlösliche Granulate (WG, SG)

- 20 Gew.-Teile einer erfindungsgemäßen Verbindung werden unter Zusatz von Disper-
gier- und Netzmitteln fein gemahlen und mittels technischer Geräte (z.B. Extrusion,
Sprühtrum, Wirbelschicht) als wasserdispersierbare oder wasserlösliche Granulate
hergestellt. Bei der Verdünnung in Wasser ergibt sich eine stabile Dispersion oder Lö-
sung des Wirkstoffs.

25 G) Wasserdispersierbare und wasserlösliche Pulver (WP, SP)

- 75 Gew.-Teile einer erfindungsgemäßen Verbindung werden unter Zusatz von Disper-
gier- und Netzmitteln sowie Kieselsäuregel in einer Rotor-Strator Mühle vermahlen. Bei
30 der Verdünnung in Wasser ergibt sich eine stabile Dispersion oder Lösung des Wirk-
stoffs.

2. Produkte für die Direktapplikation

H) Stäube (DP)

- 35 5 Gew. Teile einer erfindungsgemäßen Verbindung werden fein gemahlen und mit 95 %
feinteiligem Kaolin innig vermischt. Man erhält dadurch ein Stäubemittel.

I) Granulate (GR, FG, GG, MG)

40

15

0,5 Gew.-Teile einer erfindungsgemäßen Verbindung werden fein gemahlen und mit 95,5 % Trägerstoffe verbunden. Gängige Verfahren sind dabei die Extrusion, die Sprühtröcknung oder die Wirbelschicht. Man erhält dadurch ein Granulat für die Direktapplikation.

5

J) ULV- Lösungen (UL)

10 Gew.-Teile einer erfindungsgemäßen Verbindung werden in einem organischen Lösungsmittel z.B. Xylol gelöst. Dadurch erhält man ein Produkt für die Direktapplikation.

Die Wirkstoffe können als solche, in Form ihrer Formulierungen oder den daraus bereiteten Anwendungsformen, z.B. in Form von direkt versprühbaren Lösungen, Pulvern, Suspensionen oder Dispersionen, Emulsionen, Öldispersionen, Pasten, Stäubemitteln, Streumitteln, Granulaten durch Versprühen, Vernebeln, Verstäuben, Verstreuen oder Gießen angewendet werden. Die Anwendungsformen richten sich ganz nach den Verwendungszwecken; sie sollten in jedem Fall möglichst die feinste Verteilung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe gewährleisten.

20 Wässrige Anwendungsformen können aus Emulsionskonzentraten, Pasten oder netzbaren Pulvern (Spritzpulver, Öldispersionen) durch Zusatz von Wasser bereitet werden. Zur Herstellung von Emulsionen, Pasten oder Öldispersionen können die Substanzen als solche oder in einem Öl oder Lösungsmittel gelöst, mittels Netz-, Haft-, Dispergier- oder Emulgiermittel in Wasser homogenisiert werden. Es können aber 25 auch aus wirksamer Substanz Netz-, Haft-, Dispergier- oder Emulgiermittel und eventuell Lösungsmittel oder Öl bestehende Konzentrate hergestellt werden, die zur Verdünnung mit Wasser geeignet sind.

30 Die Wirkstoffkonzentrationen in den anwendungsfertigen Zubereitungen können in größeren Bereichen variiert werden. Im allgemeinen liegen sie zwischen 0,0001 und 10%, vorzugsweise zwischen 0,01 und 1%.

35 Die Wirkstoffe können auch mit gutem Erfolg im Ultra-Low-Volume-Verfahren (ULV) verwendet werden, wobei es möglich ist, Formulierungen mit mehr als 95 Gew.-% Wirkstoffanteil oder sogar die Wirkstoffe ohne Zusätze auszubringen.

Zu den Wirkstoffen können Öle verschiedenen Typs, Netzmittel, Adjuvants, Herbizide, Fungizide, andere Schädlingsbekämpfungsmittel, Bakterizide, gegebenenfalls auch erst unmittelbar vor der Anwendung (Tankmix), zugesetzt werden. Diese Mittel können

16

zu den erfindungsgemäßen Mitteln im Gewichtsverhältnis 1 : 10 bis 10 : 1 zugemischt werden.

Anwendungsbispiel

5

Sojapflanzen der Sorte RS10 mit 8-12% Vorbefall durch *Phakopsora pachyrhizi* wurden während der Phase der Fruchtbildung mit praxisüblichen Geräten mit einer Mischung aus 133 g/ha Pyraclostrobin, 80 g/ha $\text{CoCl}_2 \times 6 \text{ H}_2\text{O}$ (= 20 g/ha Kobalt) und 100 g/ha Prohexadione-Ca durch Spritzapplikation behandelt. Als Vergleich dienten gänzlich unbehandelte Pflanzen sowie Pflanzen, die mit 133 g/ha Pyraclostrobin behandelt wurden. 8 Tage nach Behandlung zeigten die mit der reinen Fungizidvariante behandelten Pflanzen weniger Pathogenbefall als die gänzlich unbehandelten Pflanzen. Dennoch kam es auch hier zu einem starken Blattfall. Dieser Blattfall war bei Behandlung mit den erfindungsgemäßen Mischungen deutlich geringer ausgeprägt. Weiterhin ergab die erfindungsgemäße Mischung gegenüber der reinen Fungizidmischung und noch mehr gegenüber den gänzlich unbehandelten Pflanzen einen signifikanten Mehrertrag an Sojabohnen.

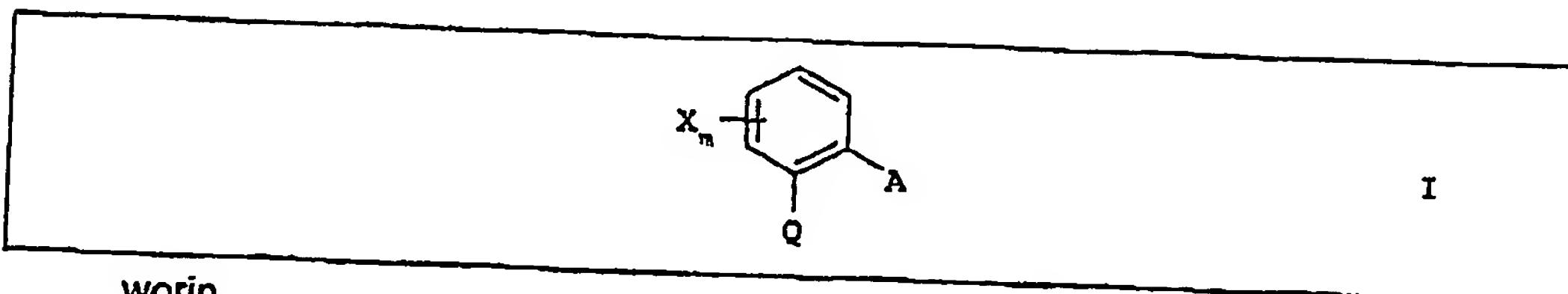
20

Ansprüche

1. Mischung enthaltend

a) eine Verbindung der Formel I

5



worin

X Halogen, C₁-C₄-Alkyl oder Trifluormethyl;

10 m 0 oder 1;

Q C(=CH-CH₃)-COOCH₃, C(=CH-OCH₃)-COOCH₃,
C(=N-OCH₃)-CONHCH₃, C(=N-OCH₃)-COOCH₃ oder
N(-OCH₃)-COOCH₃;

15

A -O-B, -CH₂O-B, -OCH₂-B, -CH=CH-B, -COC-B, -CH₂O-N=C(R¹)-B oder -
CH₂O-N=C(R¹)-C(R²)=N-OR³, wobei

20

B Phenyl, Naphthyl, 5-gliedriges oder 6-gliedriges Hetaryl oder 5-
gliedriges oder 6-gliedriges Heterocycl, enthaltend ein bis drei N-
Atome und/oder ein O- oder S-Atom oder ein oder zwei O- und/oder
S-Atome bedeutet, wobei die Ringsysteme unsubstituiert oder substi-
tuiert sind durch einen bis drei Reste R^a:

25

R^a Cyano, Nitro, Amino, Aminocarbonyl, Aminothiocarbonyl, Halo-
gen, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Halogenalkyl, C₁-C₆-Alkylcarbonyl, C₁-
C₆-Alkylsulfonyl, C₁-C₆-Alkylsulfoxyl, C₃-C₆-Cycloalkyl, C₁-C₆-
Alkoxy, C₁-C₆-Halogenalkoxy, C₁-C₆-Alkyloxycarbonyl, C₁-C₆-
Alkylthio, C₁-C₆-Alkylamino, Di-C₁-C₆-Alkylamino, C₁-C₆-
Alkylaminocarbonyl, Di-C₁-C₆-Alkylaminocarbonyl, C₁-C₆-
Alkylaminothiocarbonyl, Di-C₁-C₆-Alkylaminothiocarbonyl,
C₂-C₆-Alkenyl, C₂-C₆-Alkenyloxy, Phenyl, Phenoxy, Benzyl,
Benzyoxy, 5- oder 6-gliedriges Heterocycl, 5- oder 6-
gliedriges Hetaryl, 5- oder

30

6-gliedriges Hetaryloxy, C(=NOR')-OR" oder OC(R')₂-
C(R")=NOR",

35

738/2003 fc

07.11.2003

2

wobei die cyclischen Reste ihrerseits unsubstituiert oder substituiert sind durch einen bis drei Reste R^b:

- 5 R^b Cyano, Nitro, Halogen, Amino, Aminocarbonyl, Aminothiocarbonyl, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Halogenalkyl, C₁-C₆-Alkylsulfonyl, C₁-C₆-Alkylsulfoxyl, C₃-C₆-Cycloalkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Halogenalkoxy, C₁-C₆-Alkoxy carbonyl, C₁-C₆-Alkylthio, C₁-C₆-Alkylamino, Di-C₁-C₆-alkylamino, C₁-C₆-Alkylaminocarbonyl, Di-C₁-C₆-alkylaminocarbonyl, C₁-C₆-Alkylaminothiocarbonyl, Di-C₁-C₆-alkylaminothiocarbonyl, C₂-C₆-Alkenyl, C₂-C₆-Alkenyloxy, C₃-C₆-Cycloalkyl, C₃-C₆-Cycloalkenyl, Phenyl, Phenoxy, Phenylthio, Benzyl, Benzyloxy, 5- oder 6-gliedriges Heterocycl, 5- oder 6-gliedriges Hetaryl, 5- oder 6-gliedriges Hetaryl oxy oder C(=NOR')-OR";
- 10 R' Wasserstoff, Cyano, C₁-C₆-Alkyl, C₃-C₆-Cycloalkyl oder C₁-C₆-Halogenalkyl;
- 15 R' Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl, C₃-C₆-Alkenyl, C₃-C₆-Alkinyl, C₁-C₆-Halogenalkyl, C₃-C₆-Halogenalkenyl oder C₃-C₆-Halogenalkinyl;
- 20 R¹ Wasserstoff, Cyano, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Halogenalkyl, C₃-C₆-Cycloalkyl, C₁-C₆-Alkoxy;
- 25 R² Phenyl, Phenylcarbonyl, Phenylsulfonyl, 5- oder 6-gliedriges Hetaryl, 5- oder 6-gliedriges Hetarylcarbonyl oder 5- oder 6-gliedriges Hetaryl sulfonyl, wobei die Ringsysteme unsubstituiert oder substituiert sind durch ein bis drei Reste R^a,
- 30 C₁-C₁₀-Alkyl, C₃-C₆-Cycloalkyl, C₂-C₁₀-Alkenyl, C₂-C₁₀-Alkinyl, C₁-C₁₀-Alkylcarbonyl, C₂-C₁₀-Alkenylcarbonyl, C₃-C₁₀-Alkinylcarbonyl, C₁-C₁₀-Alkylsulfonyl, oder C(R')=NOR", wobei die Kohlenwasserstoffreste dieser Gruppen unsubstituiert oder substituiert sind durch einen bis drei Reste R^c:
- 35 R^c Cyano, Nitro, Amino, Aminocarbonyl, Aminothiocarbonyl, Halogen, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Halogenalkyl, C₁-C₆-Alkylsulfonyl, C₁-C₆-Alkylsulfoxyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Halogenalkoxy, C₁-C₆-Alkoxy carbonyl, C₁-C₆-Alkylthio, C₁-C₆-Alkylamino, Di-C₁-C₆-alkylamino, C₁-C₆-Alkylaminocarbonyl, Di-C₁-C₆-alkylaminocarbonyl, C₂-C₆-Alkenyl, C₂-C₆-Alkenyloxy, C₃-C₆-Cycloalkyl, C₃-C₆-Cycloalkyloxy, 5- oder 6-gliedriges Heterocyc-
- 40
- 45

3

5

yl, 5- oder 6-gliedriges Heterocyclyloxy, Benzyl, Benzyloxy, Phenyl, Phenoxy, Phenylthio, 5- oder 6-gliedriges Hetaryl, 5- oder 6-gliedriges Hetaryloxy und Hetarylthio, wobei die cyclischen Gruppen ihrerseits partiell oder vollständig halogeniert sein können oder einen bis drei Reste R^a tragen können; und

10

und

b) einen oder mehrere Ethylen-Modulatoren (II) ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus:

15

- Hemmstoffe der Ethylen-Biosynthese, die die Umwandlung von S-Adenosyl-L-methionin in 1-Aminocyclopropan-1-carbonsäure (ACC) hemmen wie Derivate des Vinylglycins, Hydroxylamine, Oximether-derivate;
 - Hemmstoffe der Ethylen-Biosynthese, die die Umwandlung von ACC in Ethylen blockieren ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus: Co^{++} - oder Ni^{++} -Ionen in pflanzenverfügbarer Form radikalfan-gende phenolische Substanzen wie *n*-Propylgallat; Polyamine wie Putrescin, Spermin oder Spermidin; ACC-Strukturanaloga wie α -Aminoisobuttersäure oder L-Aminocyclopropen-1-carbonsäure; Salicylsäure oder Acibenzolar-S-Methyl; Strukturanaloga von Ascor-binsäure, die als Hemmstoffe der ACC-Oxidase fungieren wie Pro-hexadione-Ca oder Trinexapac-ethyl; und Triazolyle als Hemmstoffe von Cytochrom P-450-abhängigen Monooxygenasen, die als Hauptwirkung den Metabolismus von Gibberellinen blockieren wie Paclobutrazol oder Uniconazole;
 - Hemmstoffe der Ethylen-Wirkung, ausgewählt aus der Gruppe: Strukturanaloga des Ethylens wie 1-Methylcyclopropen oder 2,5-Norbornadien und 3-Amino-1,2,4-triazol oder Ag^{++} -Ionen .

in einem Gewichtsverhältnis I zu II von 20 : 1 bis 0,05 : 1

35

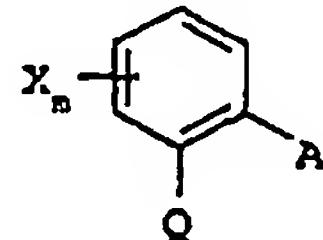
2. Mischung nach Anspruch 1 wobei die Verbindung der Formel I ein Strobilurin-Derivat ausgewählt aus der Gruppe Azoxystrobin, Dimoxystrobin, Fluoxastrobin, Kresoxim-methyl, Metominostrobin, Orysastrobin, Trifloxystrobin, Picoxystrobin oder Pyraclostrobin ist.
 3. Mischung nach Anspruch 1 wobei die Verbindung der Formel I Pyraclostrobin ist.

4. Mischung nach Anspruch 1 wobei es sich bei den Ethylen-Modulatoren um Co^{++} -Ionen, Aminoethoxyvinylglycin, Aminooxyessigsäure, Prohexadione-Ca, Trinexapac-ethyl, α -Aminoisobuttersäure, Salicylsäure oder 3-Amino-1,2,4-triazol handelt.
5. 5. Mischung nach Anspruch 1 wobei es sich bei den Ethylen-Modulatoren um Co^{++} -Ionen handelt.
6. Mischung nach Anspruch 1 wobei es sich bei den Ethylen-Modulatoren um Prohexadione-Ca handelt.
- 10 7. Mischung nach Anspruch 1 wobei es sich bei den Ethylen-Modulatoren um Prohexadione-Ca gemeinsam mit Co^{++} -Ionen handelt.
- 15 8. Mischung nach einem der Ansprüche 1 bis 7 wobei zusätzlich ein Azol III ausgewählt aus der Gruppe Bromoconazol, Cyproconazol, Epoxiconazol, Fenbuconazol, Fluquiconazol, Flusilazol, Metconazol, Myclobutanil, Propiconazol, Prochloraz, Prothioconazol, Tebuconazol oder Triticonazol zugesetzt wird.
- 20 9. Mischung nach einem der Ansprüche 1 bis 8 wobei zusätzlich ein oberflächenaktiver Stoff ausgewählt aus der Gruppe: Polyoxyethylensorbitanmonolaurat, Alkylphenoxypolyethoxyethanol, Fettalkohol, Fettalkoholalkoxylat oder Natriumdodecylsulfat eingesetzt wird.
- 25 10. Verfahren zur Bekämpfung des Rostbefalls bei Leguminosen, dadurch gekennzeichnet, dass die oberirdischen Pflanzenteile der Leguminosen mit einer wässrigen Aufbereitung einer Mischung gemäß den Ansprüchen 1 bis 9 behandelt werden.
- 30 11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass der Rostbefall auf Blättern und Früchten von Sojapflanzen bekämpft wird.
12. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass es sich um einen durch *Phakopsora pachyrhizi* und/oder *Phakopsora meibomiae* ausgelösten Rostbefall handelt.
- 35 13. Verfahren zur Ertrags- und Qualitätssteigerung bei Leguminosen durch Anwendung von Mischungen gemäß den Ansprüchen 1 bis 9.

Mischungen enthaltend Strobilurine und Ethylen-Modulatoren**Zusammenfassung**

5 Die vorliegende Erfindung betrifft Mischungen enthaltend

a) eine Verbindung der Formel I



I

worin X, m, Q und a wie in der Beschreibung definiert sind und

10 b) einen oder mehrere Ethylen-Modulatoren (II) ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus:

- Hemmstoffe der Ethylen-Biosynthese, die die Umwandlung von S-Adenosyl-L-methionin in 1-Aminocyclopropan-1-carbonsäure (ACC) hemmen,
- Hemmstoffe der Ethylen-Biosynthese, die die Umwandlung von ACC in Ethylen blockieren, oder
- Hemmstoffe der Ethylen-Wirkung, sowie

sie enthaltende Mittel und ihre Verwendung zur Bekämpfung von Schadpilzen.

20

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.